

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07057914  
PUBLICATION DATE : 03-03-95

APPLICATION DATE : 12-08-93  
APPLICATION NUMBER : 05200543

APPLICANT : HITACHI METALS LTD;

INVENTOR : OZAKI MASAMICHI;

INT.CL. : H01F 1/08 B22F 3/04 C22C 1/04 C22C 33/02 H01F 41/02

TITLE : PRODUCTION OF RERE EARTH MAGNET

ABSTRACT : PURPOSE: To enhance the orientation of a rare earth sintered magnet by pressure pouring a mixture of a rare earth sintered magnet material and a mineral oil or a synthesized oil into a metal cavity under a pressure of specified level or above and then conducting wet molding.

CONSTITUTION: A mixture of  $R-Co_5$ ,  $R_2Co_{17}$ , or  $R-Fe-B$  (R represents one or more than one kind rare earth element including Y) based and a mineral oil and/or a synthesized oil is poured into the cavity of a metal mold under a pressure of  $1\text{kg/cm}^2$  or above and then it is compacted. It is then subjected to wet molding and sintering to produce a rare earth magnet. Since the fine powder of rare earth magnet provides high orientation, a rare earth sintered magnet having high magnetic characteristics can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-57914

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/08				
B 2 2 F 3/04	A			
C 2 2 C 1/04	L			
33/02	H			
			H 0 1 F 1/08 B	
			審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願平5-200543

(22) 出願日 平成5年(1993)8月12日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 内田 公穂

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社熊谷工場内

(72) 発明者 高橋 昌弘

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社熊谷工場内

(72) 発明者 尾崎 正道

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社熊谷工場内

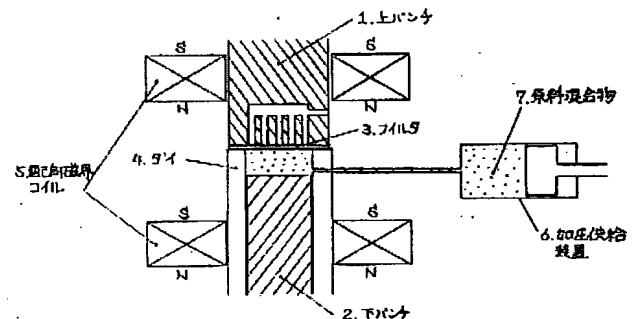
(74) 代理人 弁理士 大場 充

(54) 【発明の名称】 希土類磁石の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 希土類磁石微粉の高い配向性を実現し、高い磁気特性を有する希土類焼結磁石を得ること。

【構成】 希土類焼結磁石用原料粉末と鋳物油あるいは合成油の内一種またはこれらの混合物を金型キャビティ内に加圧注入・加圧充填した後、湿式成形し、得られた成形体を焼結する希土類磁石の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $R-CO_5$ 系、 $R_2-CO_{17}$ 系、或いは、 $R-Fe-B$ 系（ $R$ は $Y$ を含む希土類元素のうち一種又は二種以上）希土類焼結磁石用原料粉末と鉱物油あるいは合成油の内一種又は、これらの混合物を金型キャビティ内に加圧注入し、加圧充填した後、湿式成形し、得られた成形体を焼結することを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【請求項2】 混合物の注入加圧力が $1\text{ kg/cm}^2$ 以上である請求項1に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項3】  $2K0e$ 以上の配向磁界を印加した金型キャビティ内に混合物を加圧注入し加圧充填する請求項1又は2に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項4】 混合物を金型キャビティ内に加圧注入する途中で金型キャビティ内に $2K0e$ 以上の配向磁界を印加する請求項1または2に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項5】 混合物を金型キャビティ内へ加圧注入後、金型キャビティ内に $2K0e$ 以上の配向磁界を印加する請求項1または2の希土類磁石の製造方法。

【請求項6】 原料粉末として $R-Fe-B$ 系希土類焼結磁石用原料を使用する請求項1に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項7】 分留点が $400^\circ\text{C}$ 以下、常温での動粘度が $10\text{ cSt}$ 以下である鉱物油または合成油を使用する請求項1～6のいずれかに記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項8】 使用する金型の一部に多孔質金属材料を用いる請求項1～7のいずれかに記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項9】 得られた成形体を温度 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 、圧力 $10^{-1}\text{ torr}$ 以下の条件下で30分以上保持する脱鉱物油、脱合成油処理を施し、その後焼結する請求項1～8のいずれかに記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項10】 得られた成形体に $10^{-1}\text{ torr}$ 以下の圧力で常温から $500^\circ\text{C}$ までの温度範囲の昇温速度を $10^\circ\text{C/min}$ 以下とする脱鉱物油、脱合成油処理を施し、その後焼結する請求項1～8のいずれかに記載の希土類磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、 $R-CO_5$ 系、 $R_2-CO_{17}$ 系、 $Nd-Fe-B$ 系（ $R$ は $Y$ を含む希土類元素のうち一種又は二種以上）希土類焼結磁石の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 希土類焼結磁石は、原料金属を溶解し、鋳型に注油して得られたインゴットを粉砕、成形、焼結、熱処理、加工して製造される。あるいは希土類酸化物を還元剤で還元するいわゆる還元拡散法によって原料

粉を作製し、これを粉砕以下の上記と同一工程で処理して製造される。粉砕は、不活性高圧ガス雰囲気中で粒子どうしを衝突させ乾粉を得るジェットミル粉砕法、ボールミル、振動ミル等を用い、有機溶媒中で原料粉を粉砕しその後有機溶媒を乾燥させて乾粉を得る湿式粉砕法で行なわれるのが、一般的である。乾粉を成形するにあたっては、所定量の乾粉を秤量し、これを金型キャビティ内に投入する、あるいはフィードボックス等を用いてすり切り法にて金型キャビティ内に投入する方法が採られ、給粉後配向磁界を印加して成形を行なう。またあらかじめ磁界を印加したキャビティ内に上記方法で乾粉を給粉し、成形する方法が採られる場合もある。一方、粉砕後の希土類焼結磁石用粉末は、化学的に非常に活性であるため大気中で急激に酸化し、磁気特性の劣化を招いてしまう。これを防止する方法としては、例えば特開昭61-114505号に開示されている様に、原料粉末と有機溶媒との混合物を作製し、これを上記の乾粉と同様の方法で金型キャビティ内に給粉し、磁界中にて成形し、得られた成形体を乾燥、焼結および熱処理する製造方法がある。この製造方法によれば、湿式で成形するため乾粉で問題となる酸化による磁気特性の劣化が軽減できる。しかし、乾粉を用いるにしろ有機溶媒と混合した湿式粉を用いるにしろ、上記給粉、成形方法では希土類焼結磁石用原料粉が有する磁気特性的なポテンシャルを十分に引き出せず、得られる永久磁石の磁気特性の水準は、満足すべきものではなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、希土類磁石用原料粉末の上記に示した従来の給粉、成形方法で満足すべき磁気特性が得られない理由を解析した結果、以下の2つの事実を見出した。その1つは、粉砕後の希土類磁石微粉末は、その固有保磁力の値が例えばフェライト磁石の数倍大きいいため微粉末間に強い相互作用が生じ、微粉がブリッジを組みやすい。このため配向印加磁場下においてもキャビティ内の希土類磁石原料粉は局所的に配向の不ぞろいを有している、という点である。他の1つは、印加磁場によってある一定の水準に配向されたキャビティ内に希土類磁石微粉末は成形の加圧力によってその形成された配向が乱されるという点である。その程度は、配向印加磁界と成形の加圧方向が平行の場合（以降縦磁場成形）が顕著であるが、配向印加磁界と成形の加圧方向が垂直（以降横磁場成形）の場合にも存在する。以上の2つの現象のために、先に述べたような希土類磁石原料粉の給粉、成形方法では配向性が低下し、磁場特性のうちの特に残留磁束密度と最大エネルギー積の低下をもたらす。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 以上の解析結果から希土類磁石原料粉の良好な配向性を得るためには、微粉間の相互作用によるブリッジ生成の防止と加圧成形時の配向

の乱れの防止を同時に実現する必要がある。発明者らは、希土類焼結磁石用原料とある種の鉱物油、あるいは合成油との混合物を金型キャビティ内に一定の圧力以上で加圧注入し加圧充填し、これを湿式成形することによって上記目標が同時に実現でき、希土類焼結磁石の配向が大幅に改善できることを見出して本発明に至ったものである。

【0005】微粉間の相互作用によるブリッジの生成の防止には特定の溶媒との混合物化が有効である。これはそれら溶媒による微粉表面の改質、特に微粉相互間の摩擦力の低減が有効に作用しているものと考えられる。研究によれば、この目的に有用な溶媒のひとつは疎水性の有機溶媒、具体的にはトルエン、ヘキサン等である。親水性の有機溶媒、例えばアルコール、アセトン等はブリッジ生成の防止には大きな効果が見られず、また水の使用は全く有効性が認められなかった。この事実から、水分の存在が希土類磁石微粉の表面状態に悪影響を及ぼし、微粉相互間の摩擦力の低減を妨げているものと推定される。この目的に有効な別の溶媒は鉱物油である。鉱物油の潤滑性によって希土類磁石用微粉相互間の摩擦力は低減される。しかし、鉱物油の常温での動粘度が10 cStを越えると、粘性の増大によって微粉相互が鉱物油によって接着される状態となり微粉相互の結合力が強まって逆にブリッジ化が助長される。従って鉱物油の常温での動粘度は10 cSt以下でなくてはならない。また鉱物油の分留点が400℃を越えると焼結時の脱鉱物油が困難となるばかりでなく、焼結体内への残留Cの量が多くなり、磁気特性特に保磁力の低下の原因となる。従って、鉱物油の分留点は400℃以下でなくてはならない。

【0006】この目的に有用なさらに別の溶媒は合成油である。合成油の潤滑性によって希土類磁石微粉相互間の摩擦力は低減される。鉱物油の場合と同じ理由から、使用する合成油の分留点は400℃以下、常温での動粘度は10 cSt以下でなくてはならない。有機溶媒を用いる場合には成形時に金型カジリが発生しやすいので鉱物油や合成油を用いる方が好ましい。又、溶媒中磁粉の経時変化も鉱物油や合成油の場合は少ない。以上述べた様に、希土類磁石微粉相互の摩擦力低減によるブリッジ化の防止には、希土類磁石微粉と特定の特性を有する鉱物油、あるいは特定の特性を有する合成油との混合が有効である。希土類磁石微粉とこれら溶媒との混合率は特に限定されるものではない。しかし、湿式成形によって得られる成形体の寸法、重量の変動を小さくするためには混合物に占める希土類磁石微粉の重量比率は50～80%好ましくは60～70%であることが望ましい。なお、希土類磁石微粉と鉱物油、あるいは合成油との混合物の製造方法は特に限定されるものではない。希土類磁石微粉とこれらの溶媒を別々に用意し、両者を所定量秤量して混ぜ合わせることによって製造できる。また、希

土類磁石微粉をジェットミル等で乾式粉碎し、微粉の排出口に溶媒を用意して微粉を溶媒中に直接回収し、混合物としてもよい。あるいは希土類磁石原料粗粉をこれらの溶媒中で振動ミル、ボールミル、アトライター等を用いて湿式粉碎し、混合物を製造することも可能である。

【0007】一方先に述べた理由から、希土類磁石原料粉の良好な配向性を得るためには特定の溶媒との混合によるブリッジ化の防止のみでは不十分である。即ち、先の特開昭61-114505号に示された希土類磁石原料粉と有機溶媒との混合物を従来の給粉、成形方法で成形する方法では十分な配向性が得られない。成形時の加圧力による微粉の配向の乱れを防ぐ方法について発明者らは鋭意検討を行ない、成形時のキャビティ内の原料の充填密度を高くすることによってこれを解決し得ることを見出した。この理由として、ある一定水準以上の配向性を有するキャビティ内の微粉においては、単位容積当りの微粉の量が多い即ち充填密度が高いほど微粉相互の補完効果によって成形時の外圧による配向方向からの微粉の倒れが少なくなることが考えられる。上記目的を達成するためのキャビティ内の微粉の充填密度(充填された微粉の重量(g)/キャビティの容積(cc))は1.8g/cc以上、好ましくは2.0g/cc以上であるが、これは希土類磁石用原料微粉と鉱物油または合成油との混合物を金型キャビティ内に加圧注入、加圧充填することによって実現される。図1に縦磁場成形の場合の混合物の加圧注入、加圧充填する方法の1例を示す。加圧装置によって原料混合物が金型キャビティ内に加圧注入されるということと、加圧充填により加圧注入された混合物の内、溶媒の大部分が加圧力によってフィルタを介して、金型キャビティの外に排出されるために、成形時点の金型キャビティ内の原料微粉の充填密度は先に述べたような高い値となる。

【0008】原料混合物を加圧する加圧装置の駆動方法は油圧駆動、ガス駆動など種々の方法が可能であり、特定の方法に限定されるものではない。一方、比重が7g/cc以上と重い希土類磁石用原料微粉を含む原料混合物を金型キャビティ内に注入するにはキャビティ加圧装置からキャビティ注入口までの混合物に対する注入加圧力を1Kg/cm<sup>2</sup>以上とする必要がある。注入加圧力が1Kg/cm<sup>2</sup>より小さい場合は、混合物が安定に金型キャビティ内に注入されず、成形後の成形体寸法、重量の変動を招く。異方性を付与するために希土類磁石用原料微粉を配向させる配向磁界の印加のタイミングは、本発明の原料供給、成形方法では、種々採ることが出来る。即ち、原料混合物の加圧注入前に金型キャビティ空間に配向磁界を印加する、原料混合物の加圧注入途中で金型キャビティ空間に配向磁界を印加する、原料混合物の加圧注入後湿式成形前に金型キャビティ空間に配向磁界を印加する、などが可能である。しかし、希土類磁石用原料微粉の固有保磁力がフェライト磁石微粉、アルニコ磁石微粉

に比べて数倍もしくは数十倍大きい場合、上記いづれの磁界印加のタイミングをとるにしろ、金型キャビティ内の配向磁界強度は2kOe以上必要である。配向磁界強度が2kOeより小さい場合、本発明の給粉、成形方法においても十分な配向性が得られず、焼結磁石として満足すべき残留磁束密度や最大エネルギー積が得られない。原料混合物の金型キャビティ内への加圧注入・加圧充填と湿式成形においては、原料混合物中の溶媒除去と微粉の流出防止のためにフィルタを使用することが有効である。フィルタの材質は布、紙、金属等種々のものから選ぶことが出来、特に限定されるものではない。またその形態もシート状、ブロック状など金型キャビティを含む成形磁気回路の状況によって任意に選ぶことが出来る。また、これらフィルタの金型への取付け方法も機械的固定、溶接、焼ばめ、接着などフィルタの材質、形態と金型の状況によって種々選択することが出来る。

【0009】また、金型の一部に多孔質金属材料を用いた場合には、フィルタの消耗が低減し、フィルタ交換の手間が省けるなど量産上メリットが大きくなる。図2には、横磁場成形の磁場回路の上パンチの一部に多孔質金属材料を溶接した場合の1例を示した。上パンチ全体を多孔質金属材料とすることあるいは、上下パンチ共多孔質金属材料とすることなど状況に応じた種々の使用方法も可能である。多孔質金属材料の孔径は使用希土類磁石用原料微粉の組成や粒度によって選ばれるため特に限定されるものではないが、脱溶媒性をも考察するとその平均孔径は20 $\mu$ 以下、好ましくは10 $\mu$ 以下であることが望ましい。なお、図1に示した縦磁場成形法、図2に示した横磁場成形法以外の他の成形方法にも本発明の給粉、成形方法は有効である。それらの例として、図3に径方向異方性リング磁石の成形、図4に極異方性リング磁石の成形への応用例を示す。

【0010】なお、発明者らの希土類焼結磁石用微粉を鉱物油あるいは合成油との混合物とせず、乾粉状態のまま金型キャビティに加圧注入することを試みた。具体的には高圧N<sub>2</sub>ガス、高圧Arガスをを用い、ガス圧での注入性を評価したが、溶媒が関与していないためか注入毎に注入される微粉量が大きく変化し、成形体の重量と寸法の管理が出来なかった。また、N<sub>2</sub>ガス、Arガスに巻き込まれて存在する微量O<sub>2</sub>と、注入時の微粉相互あるいは微粉と供給ホース等との摩擦の影響と考えられるが、注入時に微粉の発熱や発火がたびたび生じ、安定な磁気特性が得られなかった。先に説明した方法で、金型キャビティに給粉され、印加磁場によって配向された原料混合物は、図1～図4に例示された方法等によって

湿式成形された後、焼結されるが成形直後の成形体内部には鉱物油、合成油などの溶媒が残留している。

【0011】これらの成形体を常温から焼結温度である950～1150℃までに急激に昇過すると成形体の内部温度が急激に上昇し、成形体内に残留した溶媒と成形体内の希土類元素が反応することによって希土類炭化物が生成する。このため焼結に十分な量の液相の発生が防げられ、十分な密度の焼結体が得られず磁気特性の劣化を招く恐れがある。これを防止するためには、温度50～500℃好ましくは50～250℃、圧力10<sup>-1</sup>Torr以下の条件下で30分以上保持する脱溶媒処理を施すことが望ましい。この処理により成形体中に残留した溶媒を十分に除去することができる。なお、保持は50～500℃の温度範囲であれば一点である必要はなく二点以上であってもよい。また10<sup>-1</sup>以下の圧力下で室温から500℃までの昇温速度を10℃/min以下、好ましくは5℃/min以下とする脱溶媒処理を施すことによっても、温度50～500℃好ましくは50～250℃、圧力10<sup>-1</sup>Torr以下の条件下で30分以上保持する処理と同様な効果を得ることができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例をもって具体的に説明するが、本発明の内容は、これに限定されるものではない。

(実施例1) 重量百分率で、Sm36.5%、Co63.5%の組成を有するSmCo<sub>5</sub>系希土類原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒度が5.2 $\mu$ の微粉とした。この微粉6kgに分留点が200～300℃、常温での動粘度が1.0cStの合成油(出光興産製、商品名DN、ロールオイル、AL-35)4kgを混ぜ混合物とした。この混合物を図1に示す成形装置にて成形した。成形条件は金型キャビティに8kOeの配向磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を3kgf/cm<sup>2</sup>の注入圧力で注入・充填した。原料混合物を金型キャビティ内へ充填した後、配向磁界を印加したまま、成形圧力3ton/cm<sup>2</sup>で湿式成形し、成形体を得た。なおこの場合、フィルタは1mm厚さの布製のものを使用した。次に成形体に5×10<sup>-2</sup>torrの圧力下で300℃×1時間の脱合成油処理を施した後、Arガス雰囲気中で1130℃×4時間の焼結条件で焼結した。さらに焼結体にArガス雰囲気中で800℃×2時間の熱処理を施した。機械加工後、その磁気特性を判定したところ、表1に示すような良好な値が得られた。

【0013】

【表1】

	7	8				
	焼結体密度	焼結体O <sub>2</sub> 量	焼結体C量	残留磁束密度	保磁力	最大エネルギー積
	(g/cc)	(ppm)	(wt%)	(KG)	(KOe)	(MGOe)
実施例1	8.30	5300	0.05	9.2	27.0	19.8
比較例1	8.30	5250	0.05	8.4	27.0	16.2
実施例2	8.52	4800	0.04	10.6	12.5	26.5
比較例2	8.51	5000	0.04	9.8	12.4	22.2
実施例3	7.55	2000	0.05	13.3	14.0	42.5
" 4	7.56	2100	0.05	13.3	14.2	42.6
比較例3	7.55	2000	0.05	12.1	14.1	34.1
" 4	7.42	3200	0.10	12.8	12.5	38.2
" 5	7.53	2700	0.05	12.6	13.8	37.0
" 6	7.39	7200	0.05	11.5	7.8	25.5
" 7	7.54	5500	0.05	12.1	14.0	34.0
実施例5	8.31	5400	0.05	9.3	26.8	20.0
比較例9	8.30	5300	0.05	9.0	26.7	18.0
実施例6	7.56	2100	0.05	13.4	13.8	43.1
比較例10	7.55	2000	0.05	13.1	13.7	40.5
" 11	7.55	5700	0.05	13.0	13.8	40.1

【0014】(比較例1) 実施例1でジェットミル粉碎して得た平均粒径が $5.2\mu$ の微粉を、乾粉のまま図1に示す成形装置にて成形した。成形条件は、乾粉を金型キャビティ内に直接投入しすり切った後、金型キャビティに8KOeの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力 $3\text{ton}/\text{cm}^2$ で成形して成形体を得た。なおこの場合、ダイは原料混合物の注入口なしのもので実施例1と同材質のものを、また上パンチは溶媒排出孔なしのもので同じく実施例1と同材質のものを使用した。フィルタは使用しなかった。得られた成形体をArガス雰囲気中で $1130^\circ\text{C}\times 4$ 時間の条件で焼結し、さらにArガス雰囲気中で $800^\circ\text{C}\times 2$ 時間熱処理を行なった。その磁気特性を測定したところ、表1に示すようにその残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例1で得られた値より低いものであった。

【0015】(実施例2) 重量百分率でSm25.0%、Fe14.0%、Cu4.5%、Zr2.5%、Co54.0%の組成を有するSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系希土類原料粗粉を合成油中でボールミル粉碎し、原料微粉と合成油の混合物を回収した。この混合物に占める原料微粉の重量比率は65%であった。また混合物中の原料微粉の平均粒度は $5.0\mu$ であった。この混合物を図1に示す成形装置にて成形した。成形条件は、金型キャビティに加圧供給装置に充填した原料混合物を $2\text{kgf}/\text{cm}^2$ の注入力で注入し、原料混合物の注入開始から0.5秒後に金型キャビティに6KOeの配向磁界を印加した。原料混合物の加圧充填終了後、配向磁界を印加したまま成形圧力 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ で湿式成形し、成形体を得た。なおこの場合、フィルタは0.3mm厚さの金属製のものを使用した。次に成形体は、 $5\times 10^{-2}\text{torr}$ 、 $100^\circ\text{C}\times 1$ 時間の脱有機溶媒処理を施した後、H<sub>2</sub>ガス雰囲気中で $1200^\circ\text{C}\times 2$ 時間の条件で焼結した。さらに焼結体にArガス雰囲気中で、 $1180^\circ\text{C}\times 1$ 時間の溶体化処理と $750^\circ\text{C}\times 20$ 時間の時効処理を施した。機械加工後その磁気特性を測定したところ、表1に示すような良好な値が得られ

た。

【0016】(比較例2) 実施例2でボールミル粉碎して得た原料微粉と合成油の混合物を、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で乾燥し、乾粉の微粉とした。この乾粉を図1に示す成形装置にて成形した。成形条件は、乾粉を金型キャビティ内に直接投入し、すり切った後、金型キャビティに6KOeの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ で成形して成形体を得た。なおこの場合、ダイは原料混合物の注入口なしのもので実施例2と同材質のものを、また上パンチは溶媒排出孔なしのもので同じく実施例1と同材質のものを使用した。フィルタは使用しなかった。得られた成形体は、脱溶媒処理を行なうこと以外は、実施例2と同一の条件で焼結、溶体化、時効処理を施した。その磁気特性を測定したところ、表1に示すようにその残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例1で得られた値より低いものであった。

【0017】(実施例3) 重量百分率でNd27.5%、Pr2.5%、Dy1.0%、B1.0%、Nb0.2%、Al0.2%、Ga0.1%、残部Feの組成を有するNd-Fe-B系希土類磁石原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、粉碎機の微粉排出口に分留点が $200\sim 300^\circ\text{C}$ 、常温での動粘度が $2.0\text{cst}$ の鉱物油(出光興産製、商品名MC、OIL、P-02)を満たした容器を設置し、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で排出微粉を直接鉱物油の中に回収し、原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は70%であった。またこの原料微粉の平均粒度は $4.0\mu$ であった。この混合物を図1に示す成形装置にて成形した。成形条件は、金型キャビティに8KOeの磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ の注入圧力で注入・充填した。原料混合物を金型キャビティ内に充填した後、配向磁界を印加したまま成形圧力 $1.0\text{ton}/\text{cm}^2$ で湿式成形し、成形体を得た。なおこの場合フィルタ1mm厚さの布製のものを使用した。次に、成形体に $5\times 10^{-2}\text{torr}$ の圧力下で、室温から50

0℃までの昇温速度が5℃/minの脱鉍物油処理を施し、その後同じ圧力で1100℃までを30℃/minの昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体は、Arガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後、その酵素量、炭素量、焼結体密度および磁気特性を測定したところ、表1に示すような良好な値が得られた。

【0018】(実施例4) 実施例3で作製した原料混合物を同じく図1に示す成形装置にて成形した。成形条件は、加圧装置に充填した原料混合物を金型キャビティに10kgf/cm<sup>2</sup>の注入圧力で注入・充填し、充填終了後、金型キャビティに8K0eの配向磁界を印加した。次いで、配向磁界を印加したまま成形圧力1.0ton/cm<sup>2</sup>で湿式成形し成形体を得た。フィルタは実施例3と同じく1mm厚さの布製のものを使用した。成形体には、実施例3と同一条件の脱鉍物油処理、焼結、熱処理を施した。機械加工後、その酵素量、炭素量、および磁気特性を測定したところ、表1に示すような良好な値が得られた。

【0019】(比較例3) 実施例3で作製した原料混合物を同じく図1に示す成形装置にて成形した。成形条件は、原料混合物を金型キャビティ内に直接投入してすり切った後、金型キャビティに8K0eの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力1.0ton/cm<sup>2</sup>で湿式成形し、成形体を得た。なお、この場合ダイは原料混合物の注入口なしのもので実施例3と同材質のものを使用した。上パンチ及びフィルタは実施例3と同じものを使用した。成形体には実施例3と同一条件の脱鉍物油処理、焼結、熱処理を施した。機械加工後その磁気特性を測定したところ、その残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例3で得られた値より低いものであった。

【0020】(比較例4) 実施例3で作製した原料混合物を、実施例3と同一条件で成形し、成形体を得た。この成形体を5×10<sup>-2</sup>torrの圧力下で室温から1100℃まで20℃/minの昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後、その酵素量、炭素量、焼結体密度および磁気特性を測定したところ、表1に示すように実施例3の場合に比べて、炭素量が高く、焼結体密度は低く、また残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積いずれの値も低いものであった。

【0021】(比較例5) 実施例3と同一組成を有する希土類磁石原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、粉碎機の微粉排出口にアセトンを満たした容器を設置し、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で排出微粉を直接アセトン中に回収し原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は70%であった。またこの原料微粉の平均粒度は4.1μであった。この混合物を実施例3と

同一の条件で成形し、成形体を得た。この成形体に実施例3と同一条件の脱有機溶媒処理、焼結、熱処理を施した。機械加工後、その磁気特性を測定したところ、表1に示すようにその残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例3で得られた値より低いものであった。

【0022】(比較例6) 実施例3と同一組成を有する希土類磁石原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、粉碎機の微粉排出口に水を満たした容器を設置し、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で排出微粉を直接水中に回収し原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は70%であった。またこの原料微粉の平均粒度は、3.9μであった。この混合物を実施例3と同一の条件で成形し成形体を得た。この成形体に、実施例3と同一条件の脱水処理、焼結、熱処理を施した。機械加工後、その磁気特性を測定したところ、表1に示すようにその残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積は実施例3で得られた値より大幅に低いものであった。また、焼結体の酵素量も大きな値を示した。

【0023】(比較例7) 実施例3と同一組成を有する希土類磁石原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径が4.0μの微粉を作製した。この微粉を乾粉のまま図1に示す成形装置にて成形した。成形条件は、乾粉を金型キャビティ内に直接投入し、すり切った後金型キャビティに8K0eの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力1.0ton/cm<sup>2</sup>で成形して成形体を得た。なおこの場合、ダイは原料混合物の注入口なしのもので実施例3と同材質のものを、また上パンチは溶媒排出口なしのもので同じく実施例3と同材質のものを使用した。フィルタは使用しなかった。得られた成形体は、5×10<sup>-2</sup>torr圧力下で室温から1100℃まで20℃/minの昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後その磁気特性を測定したところ、その残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例3で得られた値より低いものであった。

【0024】(比較例8) 比較例7で作製した平均粒径が4.0μの微粉を乾粉のまま、図1に示す成形装置にて成形することを試みた。具体的には図1に示す成形装置のうち、加圧供給装置を改造し、乾粉をArガスで加圧できるようにした。金型キャビティに8K0eの磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した乾粉を10kgf/cm<sup>2</sup>のArガスによる加圧力で注入しようとしたところ、瞬時に発火燃焼してしまい、成形体を得ることができなかった。

【0025】(実施例5) 重量百分率で、Sm36.5%、Co63.5%の組成を有するSmCo<sub>5</sub>系希土類原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径が5.0μの微粉とした。この微粉6Kgに分留点が200～300℃、常温での動粘度が2.5cStの合

成油（出光興産製、商品名DN、クリーナH）4Kgを混ぜ混合物とした。この混合物を図2に示す成形装置にて成形した。成形条件は、金型キャビティに10K0eの配向磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を10Kg f/cm<sup>2</sup>の注入圧力で注入した。原料混合物を金型キャビティ内へ充填した後、配向磁界を印加したまま成形圧力3ton/cm<sup>2</sup>で湿式成形し成形体を得た。なおこの場合、フィルタは上パンチに溶接した多孔質金属材料のものを使用した。次に成形体に5×10<sup>-2</sup>torr、300℃×1時間の脱合成油処理を施した後、Arガス雰囲気中で1130℃×4時間の焼結条件で焼結した。さらに焼結体に、Arガス雰囲気中で800℃×2時間の熱処理を施した。機械加工後その磁気特性を測定したところ、表1に示すような良好な値が得られた。

【0026】（比較例9）実施例5でジェットミル粉碎して得た平均粒径が5.0μの微粉を、乾粉のまま図2に示す成形装置にて成形した。成形条件は、乾粉を金型キャビティ内に直接投入しすり切った後、金型キャビティに10K0eの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力3ton/cm<sup>2</sup>で成形した成形体を得た。なおこの場合、ダイは原料混合物の注入口なしのもので実施例5と同材質のものを、また上パンチは溶媒排出孔と多孔質金属フィルタなしのもので同じく実施例5と同材質のものを使用した。得られた成形体をArガス雰囲気中で1130℃×4時間の条件で焼結し、さらにArガス雰囲気中で800℃×2時間のその磁気特性を測定したところ、表1に示すようにその残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例5で得られた値より低いものであった。

【0027】（実施例6）重量百分率でNd27.5%、Pr2.5%、Dy1.0%、B1.0%、Nb0.2%、Al0.2%、Ga0.1%、残部Feの組成を有するNd-Fe-B系希土類磁石原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、粉碎機の微粉排出口に分留点が200～300℃、常温での動粘度が2.0cstの鉱物油（出光興産製、商品名MC、OIL、P-02）を満たした容器を設置し、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で排出微粉を直接鉱物油の中に回収し、原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は70%であった。またこの原料微粉の平均粒度は4.2μであった。この混合物を図2に示す成形装置にて成形した。成形条件は、金型キャビティに10K0eの磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を10Kg f/cm<sup>2</sup>の注入圧力で注入した。原料混合物を金型キャビティ内に充填した後、配向磁界を印加したまま成形圧力1.0ton/cm<sup>2</sup>で湿式成形し、成形体を得た。なおこの場合フィルタは、上パンチに溶接した多孔質金属材料のものを使用した。次に、成形体に5×10<sup>-2</sup>torrの圧力で、室温から500℃までの昇温速度が5℃/minの脱鉱物油処理を施し、その後同じ圧力で1100℃までを3

0℃/minの昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体は、Arガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後、その酸素量、炭素量、焼結体密度および磁気特性を測定したところ、表1に示すような良好な値が得られた。

【0028】（比較例10）実施例6で作製した原料混合物を同じく図2に示す成形装置にて成形した。成形条件は、原料混合物を金型キャビティ内に直接投入しすり切った後、金型キャビティに10K0eの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力1.0ton/cm<sup>2</sup>で湿式成形し、成形体を得た。なお、この場合ダイは原料混合物の注入口なしのもので実施例6と同材質のものを使用した。上パンチは実施例6と同じものを使用した。成形体には実施例6と同一条件の脱鉱物油処理、焼結、熱処理を施した。機械加工後その磁気特性を測定したところ、その残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例6で得られた値より低いものであった。

【0029】（比較例11）実施例6と同一組成を有する希土類磁石原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、平均粒径が3.8μの微粉を作製した。この微粉を乾粉のまま図2に示す成形装置にて成形した。成形条件は、乾粉を金型キャビティ内に直接投入しすり切った後、金型キャビティに10K0eの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力1.0ton/cm<sup>2</sup>で成形して成形体を得た。なお、この場合、ダイは原料混合物の注入口なしのもので実施例6と同材質のものを、また上パンチは溶媒排出口と多孔質金属フィルタなしのもので同じく実施例6と同材質のものを使用した。得られた成形体は、5×10<sup>-2</sup>torrの圧力で室温から1100℃まで20℃/minの昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後その磁気特性を測定したところ、その残留磁束密度と最大エネルギー積は実施例6で得られた値より低いものであった。

【0030】（実施例7）重量百分率でNd29.0%、Pr0.5%、Dy2.0%、B1.0%、Nb0.3%、Al0.2%、残部Feの組成を有するNd-Fe-B系希土類磁石原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉碎し、粉碎機の微粉排出口に分留点が200～300℃、常温での動粘度が1.0cstの合成油（出光興産製、商品名DN、ロールオイル、AL-35）を満たした容器を設置し、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で排出微粉を直接合成油の中に回収し原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は65%であった。またこの原料微粉の平均粒度は4.5μであった。この混合物を図3に示す成形装置にて成形した。成形条件は、金型キャビティに4K0eの磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を3kg/cm<sup>2</sup>の注入圧力で注入・



充填した。原料混合物を金型キャビティ内に充填した後、配向磁界を印加したまま成形圧力0.8ton/cm<sup>2</sup>で湿式成形し成形体を得た。なおこの場合フィルタは上パンチに多孔質金属材料を溶接したものを使用した。次に、成形体に3×10<sup>-2</sup>torrの圧力下で室温から500℃までの昇温速度が7℃/minの脱合成油処理を施し、その後同じ圧力で1080℃までを30℃/minの昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後、その酸素量、炭素量、焼結体密度および磁石表面の磁束密度を測定したところ、表2に示すような良好な値が得られた。

【0031】(比較例12) 実施例7で作製した原料混

	焼結体密度 (g/cc)	焼結体O <sub>2</sub> 量 (ppm)	焼結体C量 (wt%)	表面磁束密度 (KG)
実施例7	7.54	1800	0.04	5.5
比較例12	7.54	1900	0.04	2.0
" 13	7.55	1800	0.04	4.8
" 14	7.53	5500	0.04	4.6

【0033】(比較例13) 実施例7で作製した原料混合物を、同じく図3に示す成形装置にて成形した。成形条件は、原料混合物を金型キャビティ内に直接投入してすり切った後、金型キャビティに4K0eの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力0.8ton/cm<sup>2</sup>で湿式成形し成形体を得た。なおこの場合、ダイは原料混合物の注入口なしのもので実施例7と同材質のものを使用した。上パンチは実施例7と同材質のものを使用した。成形体には実施例7と同一条件の脱合成油処理、焼結、熱処理を施した。実施例7の場合と同一寸法に機械加工後、その表面磁束密度を測定したところ、表2に示すようにその値は、実施例7で得られた値より低いものであった。

【0034】(比較例14) 実施例7と同一組成を有する希土類磁石原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉砕し、平均粒径が4.3μの微粉を作製した。この微粉を乾粉のまま図3に示す成形装置にて成形した。成形条件は、乾粉を金型キャビティ内に直接投入してすり切った後、金型キャビティに4K0eの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力0.8ton/cm<sup>2</sup>で成形し、成形体を得た。なお、この場合、ダイは原料混合物の注入口なしのもので実施例7と同材質のものを、また上パンチは、多孔質金属フィルタなしのもので同じく実施例7と同材質のものを使用した。得られた成形体は、3×10<sup>-2</sup>torr圧力下で室温から1080℃まで20℃/minの昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。実施例7の場合と同一寸法に機械加工後その表面磁束密度を測定したところ、表2に示すようにその値は、実施

合物を、同じく図3に示す成形装置で成形した。成形条件は、金型キャビティに1K0eの磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を3Kgf/cm<sup>2</sup>の注入圧力で注入した。原料混合物を金型キャビティ内に充填した後、配向磁界を印加したまま成形圧力0.8ton/cm<sup>2</sup>で湿式成形した。なおこの場合、フィルタは上パンチに多孔質金属材料を溶接したものを使用した。成形体は実施例7と同一の条件で脱合成油、焼結、熱処理した。これを実施例7と同一の寸法に機械加工し、その表面磁束密度を測定したところ、表2に示すようにその値は、実施例7で得られた値より低いものであった。

【0032】

【表2】

例7で得られた値より低いものであった。

【0035】(実施例8) 重量百分率でNd28.0%、Pr2.5%、Dy1.0%、B1.0%、Co4.0%、Nb0.2%、Al0.2%、残部Feの組成を有するNd-Fe-B系希土類磁石原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉砕し、粉砕機の微粉排出口に分留点が250~350℃、常温での動粘度が5.0cstの鉱物油(出光興産製、商品名MC、OIL、P-05)を満たした容器を設置し、N<sub>2</sub>ガス雰囲気中で排出微粉を直接鉱物油の中に回収し、原料混合物とした。この原料混合物中の原料微粉の重量比率は70%であった。またこの原料微粉の平均粒径は3.9μであった。この混合物を図4に示す成形装置にて成形した。成形条件は、金型キャビティに7K0eの磁界を印加し、ここへ加圧供給装置に充填した原料混合物を15Kgf/cm<sup>2</sup>の注入圧力で注入・充填した。原料混合物を金型キャビティ内に充填した後、配向磁界を印加したまま成形圧力1.0ton/cm<sup>2</sup>で湿式成形し、成形体を得た。なおこの場合フィルタは、上パンチに多孔質金属材料を溶接したものを使用した。次に、成形体に5×10<sup>-2</sup>torrの圧力下で、室温から500℃までの昇温速度が5℃/minの脱鉱物油処理を施し、その後同じ圧力で1070℃までを30℃/minの昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体は、Arガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。機械加工後、その酸素量、炭素量、焼結体密度および表面磁束密度のピーク値を測定したところ、表3に示すような良好な値が得られた。

【0036】

【表3】

	15			16
	焼結体密度 (g/cc)	焼結体O <sub>2</sub> 量 (ppm)	焼結体C量 (wt%)	表面磁束密度のピーク値 (KG)
実施例8	7.55	1900	0.05	7.0
比較例15	7.54	1800	0.05	6.2
” 16	7.53	5400	0.05	6.0

【0037】（比較例15）実施例8で作製した原料混合物を同じく図4に示す成形装置にて成形した。成形条件は、原料混合物を金型キャビティ内に直接投入してすり切った後、金型キャビティに7K0eの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力1.0ton/cm<sup>2</sup>で湿式成形し、成形体を得た。なお、この場合ダイは原料混合物の注入口なしのもので実施例8と同材質のものを使用した。上パンチは実施例8と同じものを使用した。成形体には実施例8と同一条件の脱鉛物油処理、焼結、熱処理を施した。実施例8と同一寸法に機械加工後その表面磁束密度のピーク値を測定したところ、表3に示すように実施例8で得られた値より低いものであった。

【0038】（比較例16）実施例8と同一組成を有する希土類磁石原料粗粉をN<sub>2</sub>ガス雰囲気中でジェットミル粉砕し、平均粒径が4.0μの微粉を作製した。この微粉を乾粉のまま図4に示す成形装置にて成形した。成形条件は、乾粉を金型キャビティ内に直接投入してすり切った後、金型キャビティに7K0eの配向磁界を印加し、配向磁界を印加したまま成形圧力1.0ton/cm<sup>2</sup>で成形して成形体を得た。なお、この場合、ダイは原料混合物の注入口なしのもので実施例8と同材質のものを、また上パンチは、多孔質金属フィルタのもので同じく実施例8と同材質のものを使用した。得られた成形体は、5×10<sup>-2</sup>torr圧力下で室温から1070℃まで20℃/m

inの昇温速度で昇温し、その温度で4時間保持して焼結した。焼結体はArガス雰囲気中で、900℃×1時間と600℃×1時間の熱処理を各1回施した。実施例8の場合と同一寸法に機械加工後その表面磁束密度のピーク値を測定したところ、表3に示すようにその値は、実施例8で得られた値より低いものであった。

#### 【0039】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の給粉、成形方法によると、希土類磁石微粉の高い配向性が実現されるため、高い磁気特性を有する希土類焼結磁石を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いる成形装置の部分縦断面図である。

【図2】本発明の他の実施例に用いる成形装置の部分縦断面図である。

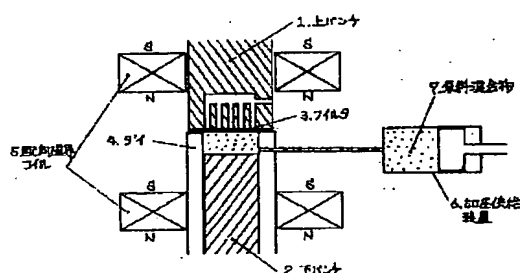
【図3】本発明に従って径方向異方性リング磁石を成形する装置の部分縦断面図である。

【図4】本発明に従って極異方性リング磁石を成形する装置を示す図である。

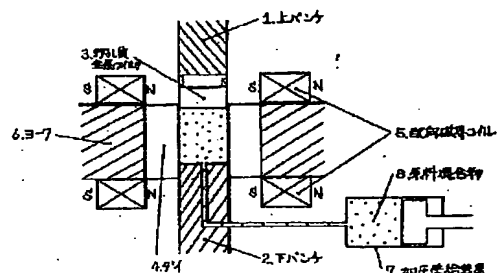
#### 【符号の説明】

1 上パンチ、2 下パンチ、3 フィルタ、4 ダイ、5 配向磁界コイル、7 加圧供給装置、8 原料混合物

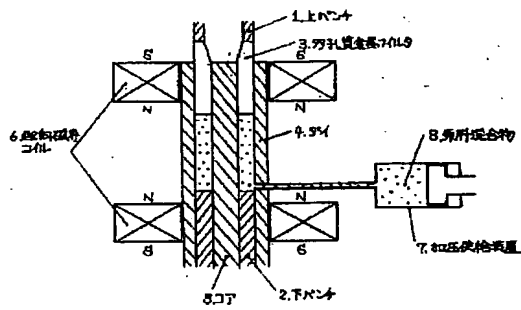
【図1】



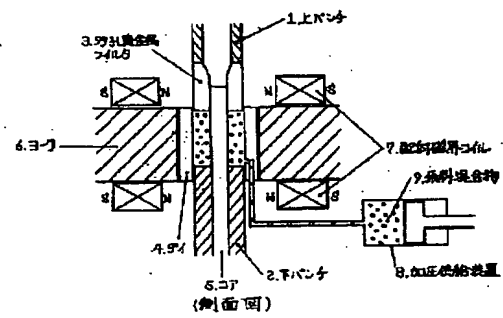
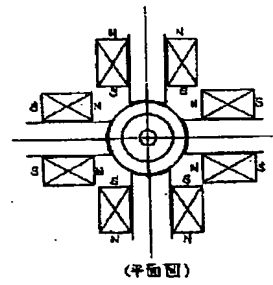
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H0 1 F 41/02

識別記号

庁内整理番号

G 8019-5 E

F I

## 技術表示箇所